



H₂O₂/UV Photo-oxidation of Non-biodegradable DYA Textile-dye Wastewater in a Multi-lamp Bubble Column Photoreactor

Tedi Hudaya*, Michael Stefanus, and Maria Agustina

Chemical Engineering Department, Parahyangan Catholic University
Jalan Ciumbuleuit 94, Bandung 40141, Indonesia

Telp/Fax: (022) – 2032 700; email: t.hudaya@home.unpar.ac.id, t_hudaya@yahoo.com.au

Abstract

Textile dyeing industries, especially in West Java region, are usually located in a densely populated area. The wastewater effluents, if not properly treated, will cause serious pollution problems to the surrounding water streams since they mostly contain toxic and non-biodegradable synthetic dyes characterized by a very low BOD₅/COD ratio (< 0.1). This study investigated the use of UV/H₂O₂ technique for treating non-biodegradable textile dye waste water in a pilot scale (50 L) multi-lamp bubble column photoreactor. The final aim of the treatment is to increase the waste water BOD₅/COD ratio until the biodegradability threshold is reached (> 0.1), so that a cheaper conventional biological treatment may be subsequently applied. Two major operating conditions under investigation, the initial H₂O₂ concentration and pH were varied between 0.05 – 1 % w/w, and 1 – 5, respectively. The effect of both variables to the color content removal of the treated wastewater was examined. This study particularly used a synthetic wastewater containing Dianic Yellow Ace (DYA), with similar color content with real waste water from a textile dyeing industry (PT Himalaya) in Bandung, Indonesia. Within the experimental condition range, 44 – 96% color content was successfully removed within 6 hours illumination period using 3 x 75 Watt low pressure Hg UV lamp. The aeration flow rate used in the photoreactor was 4 L/min, and the best result of 96.7% color removal was achieved at initial H₂O₂ concentration of 0.1 % w/w and pH 3. Additional test with a real industrial textile-dye wastewater, under 7.5 Watt/L UV irradiation using those best conditions, resulted in BOD₅/COD ratio increase from 0.008 to 0.1 (biodegradability threshold) within 10.5 hours.

Keywords: *non-biodegradable, textile dye, UV/H₂O₂, bubble-column, photoreactor*

Pendahuluan

Air merupakan sumber daya alam yang esensial bagi manusia. Oleh karena itu, ketersediaan air bersih sebagai salah satu penunjang kehidupan amatlah penting. Kegiatan industri tidak dapat dihindarkan menghasilkan berbagai macam limbah yang mencemari air permukaan sebagai sumber utama air bersih. Tanpa pengolahan limbah yang benar dan tepat, sumber air akan tercemar dan dapat membahayakan kesehatan manusia dalam jangka pendek maupun panjang.

Pengolahan limbah dapat dibagi menjadi pengolahan primer, pengolahan sekunder, dan pengolahan tersier (Woodard, 2001). Pengolahan primer (pengolahan secara fisika) biasanya dilakukan dengan koagulasi flokulasi atau penyaringan, sedangkan pada pengolahan sekunder (pengolahan secara biologi), limbah diuraikan dengan bantuan mikroorganisme.

Limbah yang bersifat tidak dapat diuraikan secara biologi (*non-biodegradable*), diolah dengan pengolahan tersier. Beberapa contoh limbah *non-biodegradable* adalah limbah pewarna tekstil, pestisida, herbisida, organik klor, dan sebagainya (Tang, 2004).

Salah satu industri utama di daerah Jawa Barat adalah industri tekstil, dan di antaranya merupakan industri pencelupan. Limbah pewarna tekstil mengandung komponen-komponen yang tidak dapat diuraikan oleh mikroorganisme (Kuo & Ho, 2001; Sun dkk, 2002). Sekitar 1 – 15% zat pewarna hilang dalam proses dan terikut dalam air limbah (Daneshvar dkk., 2008). Umumnya pengolahan fisika-kimia seperti koagulasi, adsorpsi dengan C aktif, dan ultrafiltrasi dapat menghilangkan zat warna tekstil dengan efektif (Schrack dkk., 2007). Akan tetapi, proses-proses tersebut bersifat non destruktif, karena hanya

memindahkan zat warna dari limbah cair ke media padat yang memerlukan penanganan lebih lanjut (Aleboyeh dkk., 2003).

Menurut Zinkus dkk. (1998) pengolahan limbah tersier dapat dilakukan dengan beberapa cara, diantaranya dengan metode *incineration*, *air stripping*, *activated carbon adsorption*, dan *ozone treatment*. Metoda *incineration* merupakan metoda yang mahal dalam penggunaannya; metoda *ozone treatment* hanya menguraikan secara parsial/tidak sempurna di samping penggunaan ozone yang relatif mahal dan kurang efisien; sedangkan metoda *activated carbon adsorption* dan *air stripping* hanya memindahkan senyawa-senyawa pencemar ke media atau fasa lain. Metoda lain yaitu *Advanced oxidation process (AOP)*, menurut Malato dkk. (2003) memiliki kelebihan utama yaitu dapat mendegradasi/ menguraikan secara tuntas senyawa-senyawa berbahaya bersifat *non-biodegradable* dalam limbah melalui proses oksidasi (*oxidative degradation*).

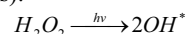
Penelitian ini merupakan kajian lanjutan penggunaan teknik foto-oksidasi UV/H₂O₂ untuk mengolah limbah warna tekstil dalam sebuah fotoreaktor skala pilot (50 L) secara batch. Kondisi operasi yang paling berpengaruh, yaitu konsentrasi H₂O₂ awal dan pH limbah, divariasikan dalam rentang 0.05 – 1 % w/w dan 1 – 5. Efek dari kedua variabel terhadap efektivitas penghilangan kandungan zat warna dalam limbah dipelajari. Kajian ini menggunakan zat warna sintetik DYA, dengan konsentrasi/kandungan zat warna yang dibuat mirip dengan limbah sebuah pabrik pencelupan di Majalaya, Bandung (PT Himalaya). Sebagai tambahan, limbah nyata dari pabrik tersebut dicoba diolah dalam fotoreaktor menggunakan kondisi terbaik yang diperoleh dalam penelitian ini, dengan target akhir mengubah sifat limbah *non-biodegradable* menjadi *biodegradable* yang dicirikan dengan rasio BOD₅/COD > 0,1 (European Chemical Industry Council, 1998). Dengan demikian, limbah tersebut dapat diolah lebih lanjut dengan pengolahan biologis konvensional yang lebih murah.

Landasan Teori

Advanced oxidation process (AOP) merupakan sistem yang didasarkan pada sifat oksidatif yang sangat kuat dari radikal hidroksil (OH^{*}). Radikal ini dapat terbentuk dari kombinasi antara radiasi UV dan salah satu diantara komponen berikut: ozon (O₃), hidrogen peroksida (H₂O₂), dan titanium dioksida (TiO₂). Selain itu, radikal ini juga dapat dihasilkan dari kombinasi antara hidrogen peroksida dengan ion fero (Fe²⁺) yang biasa disebut sebagai *Fenton reagent* (Legrini dkk., 1993; Ray, 1998; dan Heredia dkk., 2001).

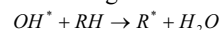
Menurut Hager (1990), radikal OH^{*} merupakan oksidator kedua terkuat setelah *Fluorin* (F₂), sehingga dapat menguraikan hampir semua senyawa organik. Dengan demikian, proses ini bersifat non-selektif (universal) bila ditinjau dari struktur molekul limbah yang akan diuraikan.

Mekanisme reaksi yang terjadi pada sistem UV/H₂O₂ adalah pemecahan molekul H₂O₂ ketika terpapar sinar UV menjadi 2 molekul radikal OH^{*} (fotolisis):



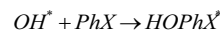
Reaksi antara molekul-molekul organik dengan radikal OH^{*} yang terjadi dapat dibagi menjadi 3 jenis (Legrini dkk., 1993):

a. Abstraksi hidrogen:

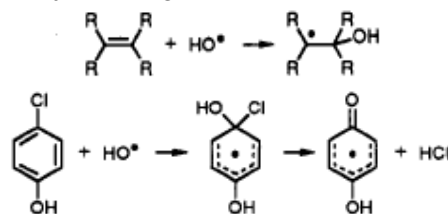


Abstraksi hidrogen merupakan reaksi pembentukan radikal organik (R^{*}) dari reaksi antara OH^{*} dan senyawa organik (RH).

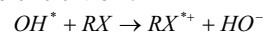
b. Adisi elektrofilik:



Adisi elektrofilik merupakan reaksi pembentukan radikal organik (HOPhX^{*}) dari reaksi antara OH^{*} dan senyawa organik-π (PhX). Reaksi yang mungkin terjadi ditunjukkan sebagai berikut :



c. Transfer elektron :



Pada transfer elektron terjadi proses reduksi dari OH^{*} menjadi OH⁻ dengan bantuan substrat organik.

Dalam industri tekstil, *AOP* dapat dipakai untuk menghilangkan zat warna dalam limbah cair tekstil. Beberapa zat warna tekstil komersial yang umum digunakan adalah Procion Navy H-exl, Procion Crimson H-exl, dan juga Procion Yellow H-exl, (Riga dkk., 2007). Pada umumnya, beberapa parameter AOP yang biasa berpengaruh terhadap hasil pengolahan limbah diantaranya: pH, konsentrasi zat warna, kandungan H₂O₂, Fe²⁺, dan konsentrasi TiO₂ (Xu, 2001; Alaton dkk., 2002; Muruganandham & Swaminathan, 2006, Daneshvar dkk., 2008).

Metodologi

Larutan limbah sintetik mengandung zat warna *Dianic Yellow Ace* (DYA), dengan konsentrasi 120 mg/L. Jumlah air limbah yang diolah ke dalam fotoreaktor adalah sebanyak 50 L. Sebagai oksidator ditambahkan larutan H₂O₂

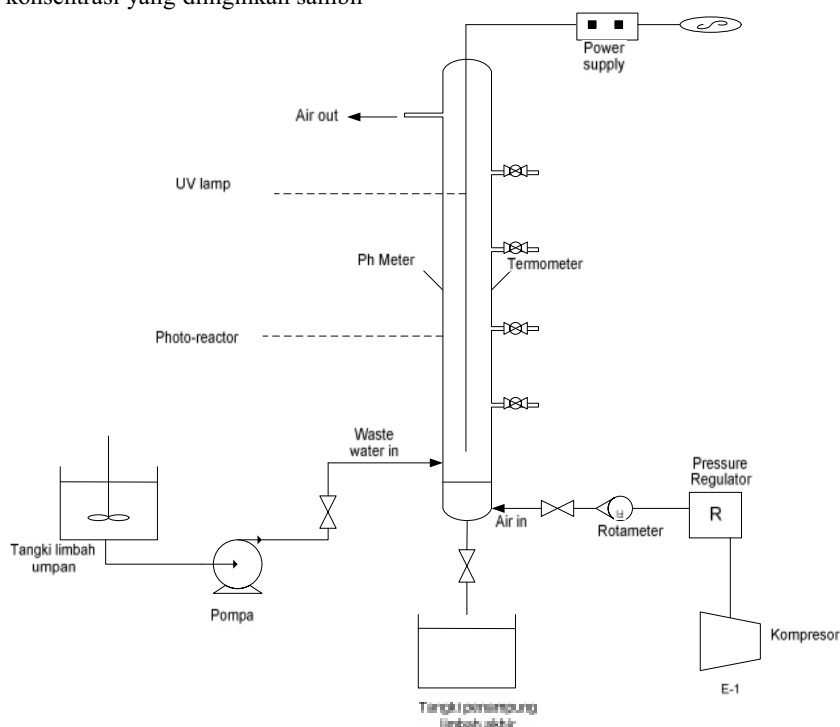
(50%-b dalam air) sejumlah tertentu sesuai dengan konsentrasi awal yang diinginkan. Untuk memvariasikan pH awal limbah, digunakan larutan HCl pekat atau HNO₃ pekat.

Fotoreaktor yang digunakan pada penelitian merupakan *bubble column photoreactor* dengan 3 atau 5 buah lampu *low pressure Hg UV*, masing-masing 75 Watt. Diagram skematik fotoreaktor dapat dilihat pada Gambar 1. Reaktor dilengkapi dengan pH meter, rotameter udara, termometer, tangki umpan, tangki buangan, motor pengaduk, dan kompresor udara.

50 Liter air limbah dimasukkan ke dalam tangki umpan, kemudian ditambahkan H₂O₂ sesuai dengan konsentrasi yang diinginkan sambil

diaduk. pH awal limbah diatur sesuai dengan variasi yang dilakukan (pH 1, 3 dan 5). Umpan kemudian dipompakan ke dalam fotoreaktor, dan setelah lampu UV dinyalakan sejumlah sampel diambil setiap 30 menit selama 6 jam penyinaran. pH, temperatur, dan konduktivitas larutan sampel juga diamati selama operasi.

Analisis kandungan zat warna dalam sampel dilakukan dengan menggunakan LW Scientific UV-vis Spectrophotometer tipe UV-200-RS. Penentuan BOD₅ dan COD dengan metode analisis yang standar (Clesceri dkk., 1998).



Gambar 1. Skema peralatan fotoreaktor UV/H₂O₂

Hasil dan Pembahasan

Degradasi Kandungan Zat Warna DYA

Konversi degradasi DYA selama 6 jam penyinaran dapat dihitung dengan membandingkan kandungan zat warna pada akhir pengolahan dengan kondisi awalnya. Tabel 1 menunjukkan bahwa pH dan kadar H₂O₂ awal sangat mempengaruhi laju penguraian DYA. Berdasarkan hasil percobaan dalam Tabel 1, diperoleh kecenderungan semakin kecil konsentrasi awal H₂O₂ maka konversi DYA akan semakin besar, yang nampak pada rentang konsentrasi H₂O₂ sebesar 0,1% w/w - 1% w/w dimana % konversi degradasi DYA berkisar antara 44,8% - 96,7%. Sedangkan perbedaan antara konsentrasi 0,05% dengan 0,1% dapat dikatakan tidak signifikan. Dengan demikian,

penggunaan H₂O₂ yang terlampaui berlebihan di samping lebih boros/mahal, juga kurang menguntungkan bagi proses degradasi DYA.

Tabel 1. Persen Konversi Degradasi DYA Selama 6 Jam Penyinaran

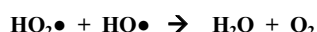
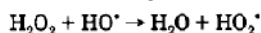
pH	H ₂ O ₂			
	0,05%	0,1%	0,5%	1%
5	90,04	93,07	76,16	44,83
3	96,44	96,73	80,98	57,37
1	82,26	84,15	71,83	67,22

Penambahan H₂O₂ pada limbah bertujuan untuk menghasilkan •OH (radikal hidroksil). Spesies ini merupakan oksidator terkuat kedua dengan potensial oksidasi 2.80 V (Legrini dkk., 1993)

yang dapat mendegradasi polutan organik dengan efektif. Reaksi yang dapat menghasilkan $\bullet\text{OH}$ adalah :



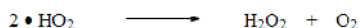
Akan tetapi, penambahan H_2O_2 yang berlebihan dapat mengurangi jumlah $\bullet\text{OH}$ yang sudah terbentuk (Tang, 2004). H_2O_2 yang berlebih akan bereaksi dengan $\bullet\text{OH}$ menghasilkan $\text{HO}_2\bullet$ (radikal perhidroksil) yang daya oksidasinya jauh lebih lemah daripada $\bullet\text{OH}$, yaitu hanya sebesar 1,70 V. Di samping itu, lebih banyak $\bullet\text{OH}$ yang akan terkonsumsi menghasilkan air dan oksigen, dengan reaksi sebagai berikut:



Dengan demikian, bila penambahan H_2O_2 terlalu berlebih justru berakibat degradasi polutan menjadi kurang efektif.

Apabila konsentrasi H_2O_2 diperkecil menjadi 0,05% w/w perolehan % degradasi sampel akan sedikit menurun walau tidak terlampau signifikan. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa konsentrasi H_2O_2 awal yang optimum untuk degradasi DYA ini adalah 0,1 % w/w.

Pada variasi pH, ditemukan bahwa pH semakin asam (dari pH 5 terhadap 3) menyebabkan degradasi DYA semakin efektif, terutama pada konsentrasi H_2O_2 awal 1%. Hal ini dikarenakan dengan semakin kecilnya pH, makin banyak ion H^+ yang dapat berikatan dengan radikal $\text{O}_2^{\bullet-}$ membentuk H_2O_2 (Hoffmann dkk., 1995). Spesies $\text{O}_2^{\bullet-}$ dapat dihasilkan dari reaksi O_2 terlarut dengan elektron bebas hasil eksitasi dari molekul organik yang terpapar radiasi UV. Reaksi antara proton dan radikal $\text{O}_2^{\bullet-}$ adalah sebagai berikut:



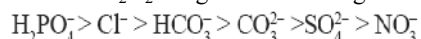
Adanya tambahan H_2O_2 menghasilkan lebih banyak radikal $\bullet\text{OH}$ yang penting untuk proses degradasi.

Akan tetapi, pH awal yang terlalu asam (pH 1) akan mengurangi efisiensi degradasi DYA, kecuali pada konsentrasi H_2O_2 awal sebesar 1% w/w. Fakta ini menunjukkan adanya interaksi antara variabel pH dan konsentrasi H_2O_2 awal yang saling berkaitan dengan spesies-spesies radikal seperti yang telah dibahas sebelumnya. Kombinasi pH awal 3 dan konsentrasi H_2O_2 awal sebesar 0,1% w/w memberikan hasil degradasi yang paling baik/efektif.

Jika beberapa tempuhan dibandingkan dengan hasil penelitian sebelumnya (Hudaya dkk, 2010), % *removal* DYA yang diperoleh dalam penelitian ini lebih kecil. Dengan kondisi pH 3 dan % H_2O_2 sebesar 0,5% dan 1%, pada penelitian sebelumnya

diperoleh % *removal* sebesar 96,44% dan 94,34%, sedangkan pada penelitian ini didapatkan % *removal* sebesar 80,98% dan 57,37%. Adanya perbedaan nilai % *removal* yang diperoleh disebabkan karena pengaruh dari asam yang digunakan untuk menurunkan pH limbah. Asam yang digunakan pada penelitian sebelumnya adalah HNO_3 pekat, sedangkan pada penelitian ini digunakan HCl pekat.

Hubungan antara jenis anion yang terkandung dalam air limbah terhadap % *removal* polutan dijelaskan oleh hasil penelitian Riga dkk. (2006). Penelitian tersebut menemukan beberapa jenis anion yang terdapat dalam limbah dalam jumlah yang cukup signifikan dapat mengurangi efektivitas degradasi polutan dengan proses fotooksidasi UV/ H_2O_2 dengan urutan sebagai berikut :



Makin ke kiri anion akan semakin kuat menghambat penguraian limbah.

Karena pada penelitian ini digunakan HCl pekat, maka sesuai dengan urutan kekuatan anion-anion di atas dapat dilihat bahwa ion Cl^- jauh lebih kuat daya hambatnya daripada ion NO_3^- terhadap proses degradasi.

Percobaan dengan Limbah Tekstil Industri (HCl)

Percobaan tambahan dilakukan dengan menggunakan limbah tekstil nyata dari pabrik pencelupan. Yang menjadi fokus kajian pada percobaan ini adalah perubahan derajat *biodegradability* yang ditandai dengan kenaikan rasio BOD/COD. Rasio BOD/COD untuk limbah *non-biodegradable* < 0,01, sedangkan untuk limbah yang bersifat *biodegradable* > 0,1.

Percobaan dilakukan selama 24 jam dengan menggunakan 5 lampu, kadar 0,1% H_2O_2 , dan limbah dibuat asam dengan penambahan HCl sehingga pH limbah menjadi 3. Hasil percobaan dapat dilihat pada Tabel 2. Karena reaktor tidak dilengkapi dengan alat pengatur suhu, temperatur perlahan meningkat tetapi menuju satu harga yang konstan. pH dan konduktivitas larutan diukur pada suhu kamar.

Tabel 2. Hasil Percobaan dengan Limbah Zat Warna Nyata Industri Pencelupan Tekstil

t	pH	T	Konduktivitas (ms/cm)
0	3	29	14,24
3	3.04	41	13,32
6	2.91	50	16,73
9	2.31	56	17,59
12	2.05	59	19,35
18	1.83	62	22,05
24	2.76	63	14,08

Dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa pH limbah terus turun dan konsisten dengan percobaan-percobaan terdahulu, menunjukkan bahwa sebagian dari hasil penguraian zat warna tekstil menghasilkan asam-asam organik rantai pendek. Sedangkan konduktivitas larutan meningkat, menunjukkan semakin banyak ion-ion terbentuk dalam reaktor, yang sangat mungkin berasal dari asam-asam organik yang merupakan asam lemah (terionisasi sebagian) seiring dengan bertambahnya waktu penyinaran. Akan tetapi di akhir percobaan (dari 18 ke 24 jam) tercatat kenaikan pH dan penurunan konduktivitas yang disebabkan sebagian hasil degradasi telah mengalami mineralisasi menjadi CO_2 yang dengan mudah terlucuti dari larutan karena temperatur reaktor yang cukup panas ($62 - 63^\circ\text{C}$).

Analisis BOD/COD limbah zat warna selama pengolahan sampai 24 jam dapat dilihat di Tabel 3.

Tabel 3. Analisa BOD/COD Limbah Zat Warna Nyata Industri

t	BOD	COD	BOD/COD
0	13.035	1645.69	0.0079
3	12.678	893.85	0.0141
6	13.035	507.77	0.0256
9	15.357	284.25	0.0540
12	14.285	223.29	0.0639
18	15.892	142.01	0.1119
24	16.071	81.05	0.1983

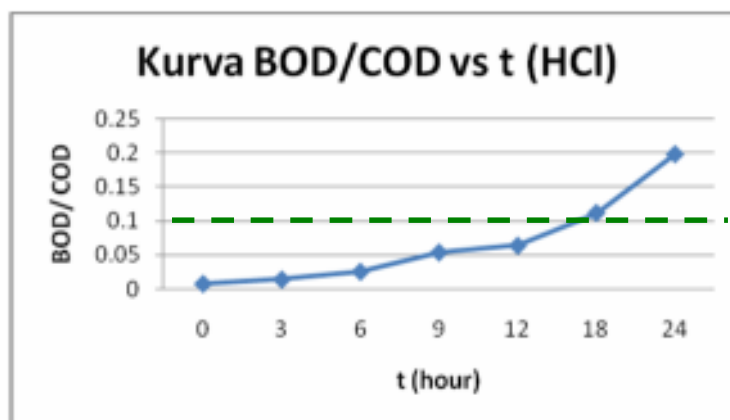
Dari Tabel 3 dapat dilihat bahwa pengolahan terhadap limbah industri yang pada awalnya mempunyai rasio BOD/COD 0,0079 (bersifat *non-biodegradable*), dapat menaikkan rasio BOD/COD menjadi 0,1983 sehingga sifatnya

telah berubah menjadi *biodegradable*. Dari data tersebut dapat dibuat grafik untuk memperkirakan waktu penyinaran minimum agar limbah melewati batas *biodegradability* (rasio BOD/COD sebesar 0,1). Grafik antara rasio BOD/COD terhadap waktu penyinaran disajikan dalam Gambar 2. Dari gambar 2 dapat diketahui bahwa waktu minimum pengolahan agar batas *biodegradability* limbah dapat tercapai adalah selama 16 jam.

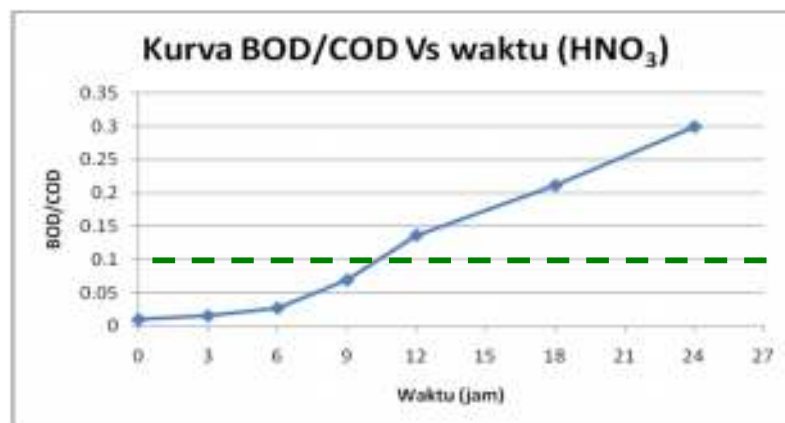
Percobaan dengan Limbah Tekstil Industri (HNO_3)

Selanjutnya dilakukan percobaan menggunakan limbah pabrik dengan menggunakan HNO_3 untuk mengatur pH limbah. Rasio BOD/COD akhir dari percobaan dengan menggunakan HNO_3 (BOD/COD = 0,2999) jauh lebih besar daripada menggunakan HCl (BOD/COD = 0,1983). Grafik antara rasio BOD/COD terhadap waktu penyinaran disajikan dalam Gambar 3.

Berdasarkan hasil diatas, limbah sifatnya berubah menjadi *biodegradable* setelah mengalami proses degradasi selama 10,5 jam. Dengan demikian, waktu proses degradasi polutan dalam campuran yang diasamkan dengan HNO_3 lebih cepat daripada yang menggunakan HCl .



Gambar 2. Kurva BOD/COD vs waktu penyinaran



Gambar 3. Kurva BOD/COD vs waktu penyinaran

Kesimpulan

Metode AOP UV/H₂O₂ dapat digunakan untuk menguraikan zat warna dalam limbah tekstil dengan efektif. Kondisi terbaik untuk pengolahan Dianic Yellow Ace (DYA) adalah dengan pH awal 3 dan konsentrasi awal H₂O₂ sebesar 0,1 %w/w. Dengan daya lampu 7,5 Watt/L dan kondisi terbaik tersebut, waktu minimum untuk menguraikan limbah nyata dari industri pencelupan yang semula bersifat non-biodegradable menjadi biodegradable adalah 10,5 jam. Pengaturan pH awal limbah sebelum proses foto-oksidasi lebih baik menggunakan HNO₃ dibandingkan dengan HCl.

Daftar Pustaka

- Alatona, I. A., Balcioglu, I. A., Bahnemann, D. W., 2002, *Water Research*, 36, 1143–1154.
- Aleboyeh, A., Aleboyeh, H. and Moussa, Y., 2003, *Environ. Chem. Lett.*, 1, 161–164.
- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E. and Eaton, A.D. (Eds.), 1998, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Ed., American Public Health Association, Washington.
- Daneshvar, N., Behnajady, M.A., Mohammadi, M.K.A., Dorraji, M.S.S., 2008, *Desalination*, 230, 16 – 26.
- Hudaya, Tedi; Kartawijaya, Hendy; Yulia, Seminar Nasional Teknik Kimia UPN Yogyakarta, Pengolahan Limbah Cair Warna Tekstil yang Bersifat Non-biodegradable dalam Multi-lamp Bubble Column Photoreactor, 2010.
- Hager, D. G., 1990, *Innovat. Hazard. Waste Treat. Technol. Ser.*, 2, 143 – 153.
- Heredia, J.B., Torregrosa, J., Dominguez, J.R., Peres. J.A., 2001, *Chemosphere*, 42, 351-359.
- Hoffmann, M.R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W., 1995, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. Chem. Rev., 95, 69-96.
- Kuo, W.S. and Ho, P.H., 2001, *Chemosphere*, 45, 77–83.
- Legrini, O., Oliveros, E., and Braun, A.M., 1993, *Chem. Rev.*, 93, 671-698.
- Malato, S., Blanco, J., Campos, A., Caceres, J., Guillard, C., Herrmann, J.M., and Fernandez-Alba, A.R., 2003, *Applied Catalysis B : Environmental*, 42, 349 - 357.
- Muruganandham, M., Swaminathan, M., 2006, *Separation and Purification Technology*, 48, 297–303.
- Ray, A.K., 1998, *Catalysis Today*, 44, 357-368.
- Riga, A., Soutsas, K., Ntamegliotis, K., Karayannis, V., Papapolymerou, G., 2007, *Desalination*, 211, 72–86.
- Schrank, S.G., Santos, J.N.R., Souza, D.S. and Souza, E.E.S., 2007, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 186, 125–129.
- Shu, H.Y., Chang, M.C., 2005, *Journal of Hazardous Materials*, B125, 244–251.
- Shu, H.Y., Huang, C.R., and Chang, M.C., 1994, *Chemosphere*, 29 (12), 2597-2607.
- Sun, Z., Chen, Y., Ke, Q., Yang, Y. and Yang, J., 2002, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 149, 169–174.

Tang, W. Z., 2004, *Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes* CRC-Press, Boca Raton-Florida.

Woodard, F., 2001, *Industrial Waste Treatment Handbook*, Butterworth Heinemann, Boston.

Xu, Y., 2001, *Chemosphere*, 43, 1103-1107.

Zinkus, G.A., Byers, W.D., and Doerr, W.W., 1998, *Chem. Eng. Prog.*, 94(5), 19-31.